

## DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ UND SEINER MIT ALKOHOLEN UND GLYKOLEN GEBILDETEN DERIVATE

K. GYÖRYOVÁ \*, B. MOHAI und L. BENCZE \*\*

*Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém (Ungarn)*

(Eingegangen am 14. November 1978)

### ABSTRACT

The thermal decomposition of  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  was studied. It was found that  $\text{N}_2$  and  $\text{MoOCl}_4$  were evolved at  $340^\circ\text{C}$  in an exothermic reaction and the solid residue was  $\text{MoO}_3$ . The  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ -type alcohol complexes are similarly decomposed after the alcohol is split off in an endothermic process. The decomposition products of glycol derivatives are  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ , different organic carbonyl compounds and metallic molybdenum.

### ZUSAMMENFASSUNG

Das  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  zersetzt sich bei  $340^\circ\text{C}$  in einer exothermen Reaktion: die flüchtigen Zersetzungsprodukte sind  $\text{N}_2$  und  $\text{MoOCl}_4$ , der feste Rückstand ist  $\text{MoO}_3$ . Die Alkohol enthaltenden Komplexe des Typs  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_n$  zersetzen sich, nach endothermer Abgabe des Alkoholgehaltes, auf gleiche Weise. Die Zersetzungsprodukte der glykolhaltigen Derivate sind  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ , verschiedene organische Carbonylverbindungen bzw. metallisches Molybdän.

### EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit [1] wurde die thermische Zersetzung von Gemischtligand-Carbonylkomplexen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n\text{Cl}_2\text{L}_2$  untersucht; diesmal soll die Thermolyse des  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  und seiner mit verschiedenen Alkoholen und Glykolen gebildeten Additionskomplexe des Typs  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_n$  ( $n = 1, 2$ ) behandelt werden.

Den polymeren Chlor-Brückenbindungen enthaltenden Grundkomplex gewann man durch unmittelbare Reaktion von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{NO}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Lit. 2, 3). Der erste Vertreter der alkoholischen Derivate, d.h. das  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  wurde von Canziani et al. [4] durch die Eindampfung einer äthanolischen Lösung des  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  dargestellt. Auf gleiche Weise erhielten auch wir die methanol- und äthanolhaltigen Komplexe. Bei anderen

\* Lehrstuhl für Anorganische Chemie der P.J. Safarik Universität, Košice, Tschechoslowakei.

\*\* Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém, Ungarn.

Derivaten liess man berechnete Alkohol- bzw. Glykollmengen auf die feine Suspension der Grundverbindung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einwirken.

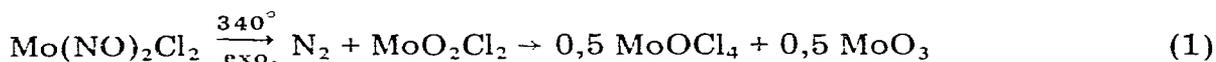
Die Additionskomplexe besitzten gegenüber dem hellgrünen  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  eine etwas dunklere Farbe. Ihre IR-Spektren [5] zeigten, dass die *cis*-Dinitrosyl-Struktur der Grundverbindung auch in den Derivaten gegenwärtig ist; die  $\nu_{\text{NO}}$  Valenzfrequenzen ändern sich infolge der L-Addition nur in geringem Masse ( $\nu_{\text{NO}}^{\text{I}} = 1685 \pm 10$ ,  $\nu_{\text{NO}}^{\text{II}} = 1800 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

Die thermischen und stöchiometrischen Daten der Thermolyse von  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  und seiner erwähnten Derivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. (Ausser den vorgeführten Komplexen wurden noch die folgenden Verbindungen mit L = i-Propanol; primäres, sekundäres und tertiäres Butanol; 2,4-Pentandiol und 1,2-Dihydroxi-cyklohexan untersucht.) Die im Laufe der thermischen Zersetzung gemessenen Gewichtsverluste wurden sowohl in der Tabelle, als auch an den TG-Kurven der Abbildung auf 1 Mole  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  bezogen angegeben bzw. dargestellt. Die untersuchte Stoffmenge änderte sich, abhängig vom Molekulargewicht, zwischen 50 und 100 mg (0,2–0,5 mmole).

Der thermische Abbau des  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  wurde von uns bereits auch früher untersucht, aber die Produkte der bei  $340^\circ\text{C}$  explosionsartig ablaufenden exothermen Reaktion konnten damals eindeutig nicht identifiziert werden. Zur Dämpfung der sehr heftigen Reaktionswärme wurde die zu untersuchende Substanz in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vermischt, und die Versuche in Argonatmosphäre unter langsamer Aufheizung ( $3^\circ/\text{Min}$ ) wiederholt.

Nach Abb. 1 (a) entweichen zwischen 50 und  $150^\circ\text{C}$  die Reste des bei der Herstellung angewandten Lösungsmittels. Die erwähnte heftige exotherme Reaktion beginnt um etwa  $340^\circ\text{C}$ . Die Gewichtsabnahme entspricht der gemeinsamen Entweichung von 1 Mole  $\text{N}_2$  und 0,5 Mole  $\text{MoOCl}_4$  pro Mole Komplex:



Der Ablauf dieses intramolekularen Redoxvorganges wurde neben der gaschromatographischen Bestimmung des Stickstoffs zunächst von der ausgezeichneten Übereinstimmung der theoretischen und beobachteten Gewichtsverluste bestätigt ( $1 \text{ N}_2 + 0,5 \text{ MoOCl}_4$ :  $155 \text{ g mole}^{-1}$  Komplex, vgl. mit Daten der Tabelle). Der feste Rückstand zeigte zwischen  $350$  und  $900^\circ\text{C}$  eine vollkommene Gewichtsbeständigkeit. Dies weist auf die Bildung eines stabilen Endproduktes hin, dessen Menge mit der der theoretischen zur erwartenden ebenfalls gut übereinstimmt ( $0,5 \text{ MoO}_3$ :  $72 \text{ g mole}^{-1}$  Komplex). Und schliesslich: die Gleichung (1) enthält solche Teilvorgänge — die Zerspaltung der koordinierten NO-Gruppen, die Bildung von  $\text{N}_2$  bzw. Molybdänoxychloriden — die auch einzelweise exotherm sind; die intensive Wärmeentwicklung während der Zersetzung steht mit den obigen wieder in völligem Einklang.

TABELLE 1

Daten der thermischen Zersetzung von  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  und seiner Derivate des Typs  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ L = Alkohole, Glykole;  $n = 1, 2$ 

Verbindung	Zersetzungs- temperatur (°C)	Gewichtsverlust bzw. Rückstand (% mole <sup>-1</sup> )	Zersetzungsprodukt (mole/mole)	Bemerkung zur DTA-Spitze
$[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$	50–150 340 350–900	10–15 154,3 71,5	(Solvent) 1 $\text{N}_2$ + 0,5 $\text{MoOCl}_4$ (↑) 0,5 $\text{MoO}_3$ (↓)	Schwach, flach: endo. Sehr stark, scharf: exo. (–)
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_n$	~130	~45	$n \sim 1,4 \text{CH}_3\text{OH}$	Schwach, breit: endo.
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$	100, 150	65–70	$n \sim 1,5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Schwach, flach: endo.
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_n$	150, 160	~60	$n \sim 1 n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Mittelmässig, scharf: endo.
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OH-C}_2\text{H}_4\text{-OH})_n$	140, 180 700–900	62,1 95,5	$n = 1 \text{OH-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$ 1 $\text{Mo}$ (↓)	Schwach, breit: endo. (–)
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CH-OH-CH}_2\text{CH}_3)_n$	~150	65–70	$n \sim 0,75 \text{CH}_3\text{CH-OH-CH}_2\text{CH}_3$ OH OH     OH OH	Schwach, flach: endo.

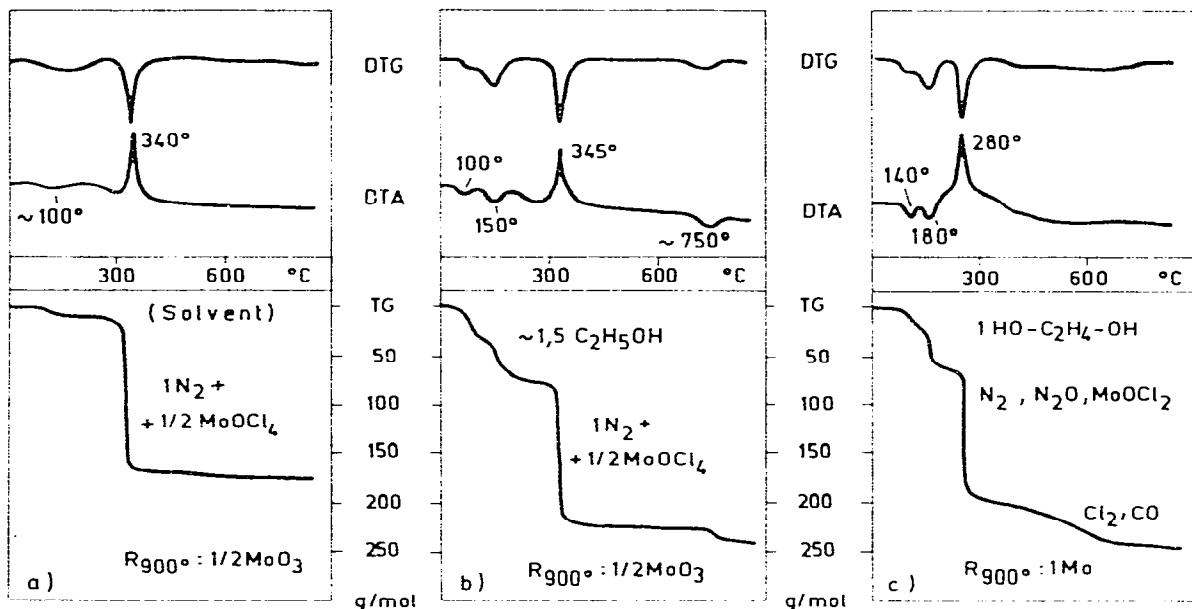


Abb. 1. Thermische Kurven (TG, DTA, DTG) von (a)  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ ; (b)  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1,5}$ ; (c)  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH})$ .

Mit Ausnahme des Äthylenglykol enthaltenden Komplexes gelang es keine stöchiometrische Verbindungen herzustellen, deshalb sind letztere vielmehr als Solvate anzusehen. Übrigens spricht dafür auch die in einem ziemlich breiten Temperaturbereich schleppende Entweichung des Alkohol- bzw. Glykolgehaltes.

Für das äthanolische Derivat wurde von uns — unter Rücksichtnahme des  $\sim 1,5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  Molverhältnisses — eine dimere Struktur [5] wahrscheinlich gemacht. Aus Abb. 1 (b) ist ersichtlich, dass der Äthanolgehalt sich in zwei Stufen (bei etwa 100 und 150°C) entfernt; die Form der TG- und DTA-Kurven, die Stöchiometrie der Zersetzung, sowie die Temperaturstelle der scharfen exothermen Spitze sind mit diesen der Grundverbindung, d.h. des  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  gleich. Daraus kann man die nachstehenden Folgerungen ziehen: einerseits ist die Addition des L-Liganden im Laufe der Herstellung als ein Gleichgewichtsvorgang zu betrachten, andererseits darf sich die Struktur des instabilen Solvates von der des Grundkomplexes kaum unterscheiden. Nach Abgabe des Äthanolgehaltes verläuft die Zersetzung des Alkoholderivates deshalb ebenso, wie beim  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ , d.h. gemäss der Gleichung (1). Bloss im höheren Temperaturbereich findet man einen Unterschied: an den thermischen Kurven der Alkoholderivate meldet sich bei etwa 750°C eine kleine endotherme Stufe, die von der Reaktion des  $\text{MoO}_3$  mit dem aus den organischen Bestandteilen gebildeten Kohlenstoff hervorgerufen wird. (An den Derivatogrammen der Grundverbindung konnte diese Stufe in keinem Fall beobachtet werden.)

Einen der von Canziani et al. angegebenen Zusammensetzung entsprechenden Komplex konnten wir nur mit Äthylenglykol herstellen. Dieser Chelatkomplex zersetzt sich — selbstverständlich — bei höherer Temperatur (140, 180°C), und die Glykolstufe ist steiler, als die der Alkohole [s. Abb. 1 (c)].

Da die Struktur der Ausgangsverbindung durch die Glykolabspaltung viel mehr "aufgelockert" wird, als von der Entweichung des nur schwach gebundenen Alkohols, trifft die zweite Zersetzungsstufe beim Glykolkomplex schon bei niedrigerer Temperatur ein (280°C). Demzufolge wird die Oxydation des Zentralatoms nicht vollständig, und es bildet sich neben N<sub>2</sub> auch mehr oder weniger N<sub>2</sub>O. (Übrigens war der gesamte Stickstoffgehalt in der Gasphase mit dem des Ausgangskomplexes in jedem Fall gleich.) Unter der flüchtigen Zersetzungsprodukten fand man ausser den N-haltigen Komponenten noch verschiedene Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone).

Das feste Zersetzungsprodukt des Glykolkomplexes ist ebenfalls nicht einheitlich: es besteht aus MoCl<sub>2</sub> und Mo-oxychloriden von niedrigerem Oxydationszustand. Die kontinuierliche Gewichtsabnahme zwischen 300 und 700°C ist die Folge der Reduktion der Oxychloriden und der Zersetzung des MoCl<sub>2</sub>. Das IR-Spektrum des festen Rückstandes über 700°C zeigt keine Absorptionsbanden, und seine Menge (95,5 g mole<sup>-1</sup> Komplex) entspricht in guter Annäherung 1 mole metallischem Molybdän.

#### REFERENCES

- 1 B.Mohai und L. Bencze, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 323.
- 2 L. Bencze, J. Kohán, B. Mohai und L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 70 (1974) 421.
- 3 L. Bencze und B. Mohai, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 5.
- 4 F. Canziani, U. Sartorelli und F. Cariatì, *Ann. Chim. (Rome)*, 54 (1964) 1354.
- 5 L. Bencze, J. Kohán, K. Györyová und B. Mohai, *Transition Met. Chem.*, im Druck.